

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup>:</b> <b>C09K 19/02, 19/38</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/14528</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>9. April 1998 (09.04.98)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/05031		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. September 1997 (15.09.97)		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 40 619.6 1. Oktober 1996 (01.10.96) DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). BRÖCHER, Markus [DE/DE]; Goethestrasse 7, D-57250 Nethphen (DE). KUCKERTZ, Christian [DE/DE]; Keltelerweg 2, D-57462 Olpe (DE). MORMANN, Werner [DE/DE]; Adolf-Reichwein-Strasse 2, D-57068 Siegen (DE).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

**(54) Title:** FLAT ELEMENT WITH A CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL STRUCTURE**(54) Bezeichnung:** FLÄCHENGEBILDE MIT CHOLESTERISCH, FLÜSSIGKRISTALLINER ORDNUNGSSTRUKTUR**(57) Abstract**

The invention relates to a flat object having a cross-linked cholesteric liquid crystal structure obtained through thermal hardening. According to the invention, said flat elements are suitable for, e.g. decorative coatings, production of safety characteristics, pigmentary particles, polarizers, color filters and IR reflectors.

**(57) Zusammenfassung**

Durch thermische Härtung erhältliche, vernetzte cholesterische flüssigkristalline Ordnungsstruktur aufweisende Flächengebilde. Die erfindungsgemäßen Flächengebilde eignen sich z.B. für dekorative Beschichtungen, zur Herstellung von Sicherheitsmerkmalen, pigmentären Teilchen, Polarisatoren, Farbfiltern und IR-Reflektoren.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Iceland	<b>NX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun			<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland	<b>LR</b>	Liberia				

Flächengebilde mit cholesterisch, flüssigkristalliner Ordnungsstruktur

5 Beschreibung

Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallelalagerung der Moleküllängsachsen existiert. Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 631 (1970); H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 51, 799 (1969); H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforschg. 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss., 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 869 (1974)).

30

Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester und Orientierung in der cholesterischen Phase, z.B. nach der Photovernetzung, ein stabiles, farbiges Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann (G. Galli,

M. Laus, A. Angelon, Makromol. Chemie, 187, 289 (1986)). Durch Zumischen von nichtvernetzbaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydro-silylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylathaltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von bis zu 50 % an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F.H. Kreuzer, R. Maurer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 15 1993).

In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente in der Mischung ca. 94 %. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.

Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssigkristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z.B. D.J. Broer und R.A.M. Hikmet, Makromol. Chem., 190, 3201-3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klärtemperaturen von > 120°C auf, so daß die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch Zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer Sc-Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden (R.A.M. Hikmet, Macromolecules 25, S. 5759, 1992).

Aus der Veröffentlichung von H. Körner und C.K. Ober in Polymer Materials, Science and Engineering, 73, 456-457 (1995), sind z.B. flüssigkristalline Cyanate bekannt, die thermisch härtbar sind. Weiterhin sind aus Progress in Polymer Sciene, 18, 899-945 (1993), Autoren E.E. Barclay und C.K. Ober, ebenfalls entsprechende flüssigkristalline Verbindungen bekannt, die als reaktive Gruppen Epoxide aufweisen.

Thermisch vernetzbare cholesterisch flüssigkristalline Systeme sind bisher nicht beschrieben worden.

Die Erfindung betrifft nun durch thermische Härtung erhältliche, 5 vernetzte cholesterisch flüssigkristalline Ordnungsstruktur aufweisende Flächengebilde.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde haben eine Überstruktur wie sie cholesterische Flüssigkristalle aufweisen. Die Überstruktur 10 ist entweder schon vor der Vernetzung vorhanden oder sie bildet sich während der Vernetzung aus. Sie wird erzeugt

- a) aus chiral-nematischen flüssigkristallinen Verbindungen,
- 15 b) aus einer nematischen und einer chiralen flüssigkristallinen Verbindung,
- c) aus einer nematisch flüssigkristallinen und einer chiralen nicht flüssigkristallinen Verbindung oder
- 20 d) aus einer nicht nematischen aber bei der thermischen Härtung in eine nematisch flüssigkristalline Struktur übergehenden Verbindung und einer chiralen Verbindung.

25 Als chirale Verbindungen eignen sich dabei z.B. die in der deutschen Patentanmeldung P 19520660.6 beschriebenen Verbindungen, von denen die gemäß Anspruch 5 hervorzuheben sind. Es handelt sich dabei um Verbindungen der allgemeinen Struktur

30

$$(Z-Y^1-A-Y^2-M-Y^3)_n \ X$$

I

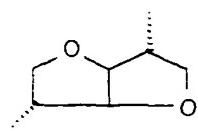
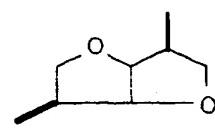
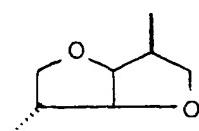
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- A Spacer,
- 35 M mesogene Gruppen,
- $Y^1, Y^2, Y^3$  chemische Bindungen oder die Gruppierungen -O-, -S-,  
-CO-O-, -O-CO-; -O-CO-O-; -CO-N(R)- oder -N(R)-CO-,
- R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,
- X ein Rest der Formel

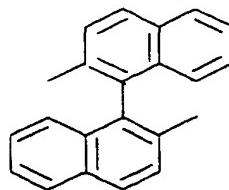
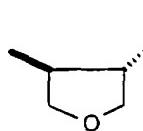
40

45

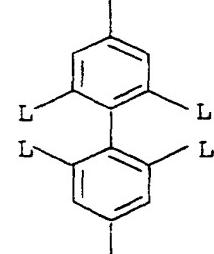
4



5



oder



10

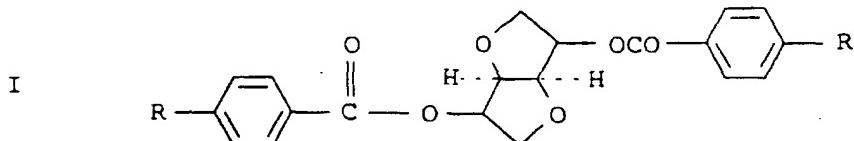
- 15 n 2 bis 6 und  
z a) mindestens einmal ein Rest mit einer Isocyanat-, Isothiocyanat-, Cyanat-, Thiiran-, Aziridin-, Carboxyl-, Hydroxy- oder Aminogruppe und  
b) die übrigen Reste Wasserstoff oder nicht-reaktive Reste sind, wobei die Reste

20 L unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -Alkoxy, Halogen, -CO-OR, -O-CO-R, -CO-NH-R oder -NH-CO-R stehen und

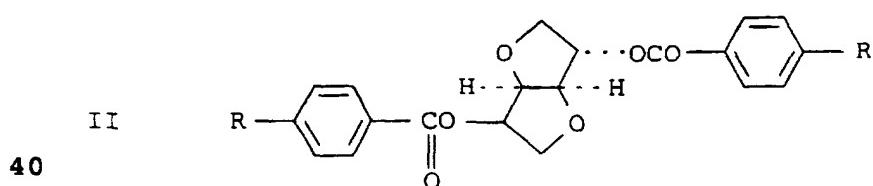
25 die Reste Z, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, A und M, da sie n-mal in I enthalten sind, gleich oder verschieden sein können.

Einzelne chirale Verbindungen sind z.B.:

30



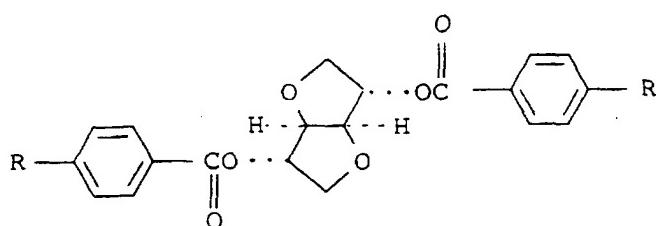
35



40

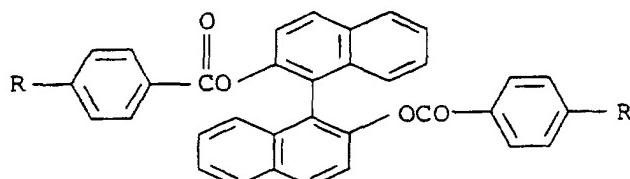
45

5

III  
5

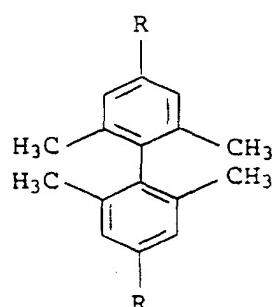
10

IV



oder

15

V  
20

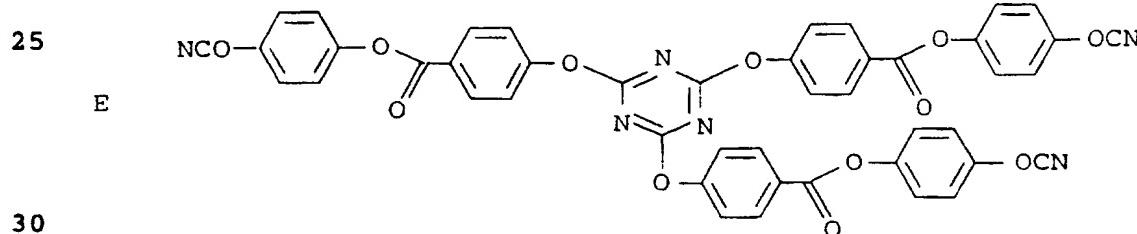
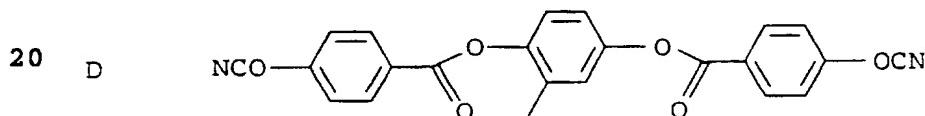
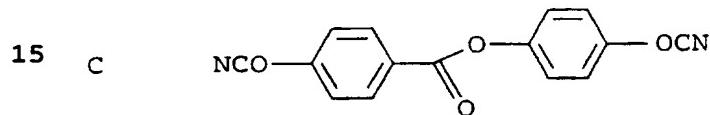
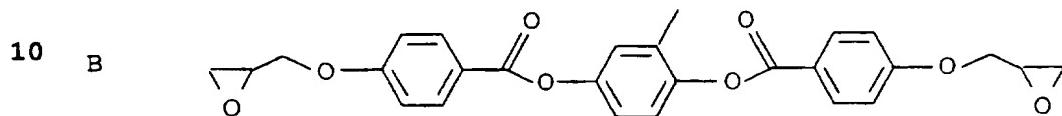
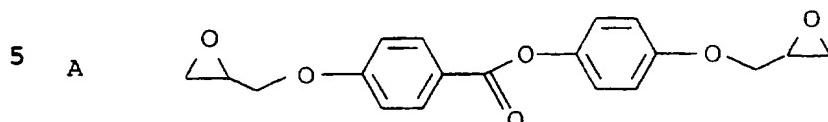
25

wobei R OH, OCN, ONC oder  $OCH_2-\text{C}_3\text{H}_5$  ist.

Die gemäß a) bis c) notwendigen nematischen Verbindungen müssen aus der Vielzahl der bekannten thermisch vernetzbaren Strukturen ausgewählt werden, wobei folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind:

1. Die nematische flüssigkristallinen Verbindungen sollten eine genügend große Phasenbreite aufweisen.
2. Die Mischbarkeit mit chiralen Komponenten gemäß b) und c) muß gewährleistet sein.
3. Eine gute Mischbarkeit mit anderen thermisch vernetzbaren Flüssigkristallen ist zur Absenkung der Kristallisationstemperatur bzw. Erhöhung des Klärpunktes wünschenswert.
4. Die Temperatur, bei der die Härtung vorgenommen wird, sollte möglichst niedrig liegen, günstig ist der Bereich zwischen 80 und 200°C, vorzugsweise 80 bis 130°C.

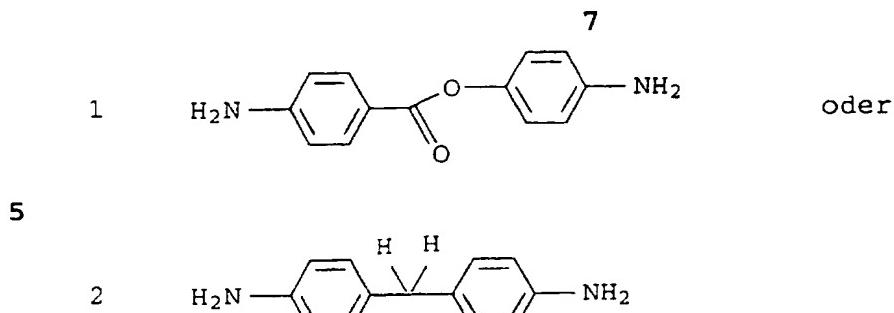
Folgende Verbindungen, die diese Kriterien weitgehend erfüllen,  
seinen beispielhaft genannt:



Die Kombination der Verbindungen A und B ermöglicht eine Absenkung der Schmelzpunkte im Vergleich zur Verwendung der Einzelkomponenten. Gleiches gilt für die Komponenten C und D. Zur Härtung der Komponenten A und B werden wie bekannt Amine verwendet, die in stöchiometrischer Menge zugesetzt werden. Es ist dabei von Vorteil, strukturähnliche Amine, bevorzugt Diamine, wie beispielsweise

40

45



10 zu verwenden.

Da die Aminkomponente in der Regel nicht flüssigkristallin ist, muß das Gesamtsystem so aufeinander abgestimmt werden, daß bei 15 der Härtung ein flüssigkristallines System entsteht oder erhalten bleibt.

Einzelheiten der Zusammensetzung solcher Systeme können den Beispiele entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und 20 Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Cyanate und Isocyanate benötigen im Gegensatz zu den Epoxiden keine zusätzlichen Komponenten zur Härtung.

25 Die erfindungsgemäßen Flächengebilde eignen sich z.B. für dekorative Beschichtungen, zur Herstellung von Sicherheitsmerkmalen, pigmentären Teilchen, Polarisatoren, Farbfiltern und IR-Reflektoren.

30 Die Ausgangsprodukte für die erfindungsgemäßen Flächengebilde werden zweckmäßigerweise unter Kühlung und vorzugsweise in gelöster Form bis zur Homogenität gemischt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Um jede vorzeitige Polymerisation auszuschließen, kann die Entfernung des oder der Lösemittels durch 35 Gefriertrocknung angebracht sein. Die Bedingungen für Mischung und Trocknung sind systemabhängig und müssen entsprechend gewählt werden.

Geeignete Lösemittel sollten leichtflüssig sein und müssen ein 40 gutes Lösevermögen für die Komponenten aufweisen.

Beispielsweise können Ketone, Lactone, Ester, Ether, Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Aceton, Methylethylketon, Butyrolacton, Essigsäure-methyl-, -ethyl- oder -butylester, Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methyl-t-butyl-ether, Toluol, Methylenchlorid oder Chloroform genannt werden.

Das Mischungsverhältnis nematische Komponente (potentiell nematische Komponente)/chirale Komponente richtet sich nach dem geplanten Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Flächengebilde. Insbesondere die Farbe wird durch den chiralen Anteil bestimmt, da sie von der Komponente selbst und deren helical twisting power bestimmt wird. In den Beispielen sind entsprechende Angaben enthalten.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Mischungen

10

Zur Darstellung der Mischungen werden die einzelnen Komponenten in einem für die Gefriertrocknung geeigneten Lösungsmittel, hier bevorzugt Dioxan, gelöst. Die Konzentrationen der Monomeren betragen zwischen 0,005 bis 0,01 mol/l. Aus diesen Stammlösungen werden je nach der gewünschten Zusammensetzung die entsprechenden Volumenteile gemischt, schockgefrosten und anschließend gefriergetrocknet.

#### Beispiele

20

- a) Niedrig schmelzende flüssigkristalline Mischungen, die thermisch vernetzbar sind aus den Komponenten A und B:

Tabelle 1

25

	Zusammensetzung		Schmelztemperatur	Klärtemperatur
	[Mol-% A]	[Mol-% B]	[°C]	[°C]
	0	100	130	212
	30	70	116	180
30	50	50	75	152
	60	40	85	140
	70	30	90	135
	80	20	96	120
35	90	10	104	110
	100	0	106	90

30

35

40

45

Wie aus der Tabelle ersichtlich, kann durch Herstellung von Mischungen die Schmelztemperatur deutlich abgesenkt werden. Es ist jedoch sinnvoll, die Mischungen über Lösung herzustellen. Ineinanderschmelzen, der übliche Prozeß zur Mischungsherstellung, kann zur vorzeitigen Vernetzung führen und ist damit nicht geeignet.

## b) Einfluß von 4,4'-Diaminophenylbenzoat (1)

Für die Experimente werden Mischungen aus A und B verwendet, die so mit 1 versetzt werden, daß äquimolare Verhältnisse der reaktiven Gruppen erhalten werden. Die Mischungen werden auch über Lösung hergestellt. Zur Bestimmung der Daten werden die Mischungen im Mikroskop mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt und das mikroskopische Bild beobachtet. Die Schmelz- und Glastemperaturen werden aus DSC-Untersuchungen (differential scanning calorimetry) erhalten.

Tabelle 2

	Zusammensetzung			Schmelzpunkt [°C]	Glas-temperatur [°C]	Bemerkun-gen
	[Gew.-% A]	[Gew.-% B]	[Gew.-% 1]			
15	74,9		25,1	104	154	härtet isotrop
	66,4	9,9	23,7	44-87	155	härtet isotrop
20	57,04	19,97	22,99	45-95	151	härtet isotrop
	48,53	29,11	22,36	42-90	149	härtet zweiphasig
25	40,53	37,7	21,77	45-85	161	härtet zweiphasig
	33,1	45,6	21,3	44-90	165	härtet nematisch
30	18,4	61,4	20,2	42-88	162	härtet nematisch
	6,0	74,8	19,2	75-100	157	härtet nematisch
		80,7	19,3	80-90	154	härtet nematisch

## 35 c) Einfluß von 4,4'-Diaminodiphenylmethan (2)

Für die Experimente werden Mischungen aus A und B verwendet, die so mit 2 versetzt werden, daß äquimolare Verhältnisse der reaktiven Gruppen erhalten werden. Die Mischungen werden auch über Lösung hergestellt. Zur Bestimmung der Daten werden die Mischungen im Mikroskop mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt und das mikroskopische Bild beobachtet. Die Schmelz- und Glastemperaturen werden aus DSC-Untersuchungen erhalten.

Tabelle 3

	Zusammensetzung			Schmelzpunkt [°C]	Glas-temperatur [°C]	Bemerkungen
	[Gew.-% A]	[Gew.-% B]	[Gew.-% 2]			
5	77,5		22,5	104	154	
	68,0	10,2	21,8	44-87	155	härtet isotrop
	58,4	20,5	21,2	45-95	151	härtet isotrop
10	49,6	29,8	20,6	42-90	149	härtet zweiphasig
	41,4	38,5	20,1	45-85	161	härtet zweiphasig
	33,9	46,6	19,5	44-90	165	härtet nematisch
15	18,8	62,7	18,5	42-88	162	härtet nematisch
	6,1	76,3	17,6	75-100	157	härtet nematisch
		82,7	17,3	80-90	154	härtet nematisch
20						

## Anmerkungen:

"Härtet isotrop" bedeutet, daß unter den gewählten Bedingungen keine flüssigkristalline Phase beobachtet wird.

25 "Härtet zweiphasig" bedeutet, daß unter den gewählten Bedingungen eine isotrope und eine flüssigkristalline Phase nebeneinander auftreten.

"Härtet nematisch" bedeutet, daß nur eine flüssigkristalline Phase gebildet wird.

30

## Beispiel 1

Chirale Netzwerke auf Basis von A, B, II mit R=OCH<sub>2</sub>- , 1 und 2

35 Für die Experimente werden Mischungen aus A und B eingesetzt, welche mit der chiralen Komponente II dotiert werden. Die Amin-komponente (Verb. 1 oder 2) wird in einer Menge zugesetzt, daß das molare Verhältnis der Epoxid- und Amingruppe 2:1 beträgt. Die Mischungen werden auch über Lösung hergestellt. Zur Bestimmung

40 der Daten werden die Mischungen im Mikroskop mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt und das mikroskopische Bild beobachtet. Die Schmelz- und Glastemperaturen werden aus DSC-Untersuchungen erhalten.

45

Tabelle 4

Zusammensetzung					Farbe	T <sub>cure</sub> [°C]	t <sub>cure</sub> [min]
	Gew.-% A	Gew.-% B	Gew.-% II	Gew.-% I	Gew.-% 2		
5	54,41	18,96	3,84	22,79			110
	54,41	18,96	3,84	22,79			120
	55,59	19,37	3,92		21,12		110
	55,59	19,37	3,92		21,12		120
10	55,59	19,37	3,92		21,12		150
	54,25	18,90	5,74		21,11	gelb	150
		75,52	4,96	34,14		gelb-orange	95 40
		75,52	4,96	34,14		gelb	100 60
15		75,52	4,96	34,14		gelb-grün	110 60
		75,52	4,96	34,14		grün-blau	130 45
		75,52	4,96	34,14		blau-grün	140 40
		75,52	4,96	34,14		blau	150 20
20		75,52	4,96	34,14		blau-violett	160 20
		75,52	4,96	34,14		blau-violett	180 15
		78,68	1,91	19,41		IR	150 20
		78,03	2,53	19,44		IR	150 20
25		77,40	3,14	19,46		orange-rot	150 20
		75,56	4,90	19,54		blau	150 20
		74,38	6,03	19,59		blau-violett	150 20
		77,49	5,09		17,42	hell-blau	150 10
30		77,49	5,09		17,42	gelb	140 10
		77,49	5,09		17,42	gelb	130 20
35							

T<sub>cure</sub> = Härtungstemperaturt<sub>cure</sub> = Härtungszeit

## Beispiel 2

## Thermisch vorgehärtete Mischungen

5 Die Komponenten B, II mit  $R=OCH_2-\text{C}_6\text{H}_4-$  und 1 werden im angegebenen Massenverhältnis gemischt. Die Mischung wird auf einem Glasträger 5 min auf 190°C erhitzt, danach mit einem weiteren Glasträger bedeckt und bei  $T_{cure}$  durchgehärtet. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

10

Tabelle 5

	Gew.-% B	Gew.-% II	Gew.-% 1	Farbe	$T_{cure}$
15	76,77	3,74	19,49	orange	110
	76,77	3,74	19,49	orange-grün	130
	77,40	3,14	19,46	rot-orange	110
20	77,40	3,14	19,46	rot-orange	130
	75,56	4,90	19,54	blau-grün	100
	75,56	4,90	19,54	blau	110
	75,56	4,90	19,54	blau	130

- d) Niedrig schmelzende Mischungen aus den Komponenten C, D und E
- 25 Die Mischungen werden über Lösungen hergestellt wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben.

Die thermischen Daten werden mittels DSC aufgenommen. Alle Mischungen bilden nematisch flüssigkristalline Phasen aus.

30

Tabelle 6

	Zusammensetzungen			Schmelztemperatur	Klärtemperatur
	Mol-% C	Mol-% D	Mol-% E	[°C]	[°C]
35	10	90		180	205
		10	0,9	155	172
		20	0,8	151	172
40		30	0,7	149	175
		35	0,65	148	180
		40	0,6	154	180
45		50	0,5	163	183
		70	0,3	172	197
		90	0,1	181	210

## Beispiel 3

Chiral dotierte Mischungen auf Basis von Verbindungen D, E und II mit R=OCN - Einfluß der Konzentration

5

Die Mischungen werden über Lösungen hergestellt wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben.

Die thermischen Daten werden mittels DSC aufgenommen. Alle  
10 Mischungen bilden eine cholesterisch flüssigkristalline Phase aus.

Tabelle 7

	Zusammensetzung				Farbe	T <sub>cure</sub> [°C]	t <sub>cure</sub> [min]
	Gew.-% D	Gew.-% E	Gew.-% II	Gew.-% II			
15	0,975			0,025	IR	160	30
	0,97			0,03	hell-orange	160	30
20	0,96			0,04	orange-rot	160	30
	0,95			0,05	blau-grün	160	30
	0,94			0,06	blau-violett	160	30
25	0,93			0,07	violett	160	30
	0,925			0,075	hell-violett	160	30
	0,9			0,1	UV	160	30
30	0,95		0,05 (R=OH)		blau-grün	160	30
	0,96			0,04	IR	160	30
	0,94			0,06	hell-orange	160	30
35	0,92			0,08	orange-grün	160	30
	0,90			0,10	grün-blau	160	30
	0,88			0,12	blau-violett	160	30

40

45

## Patentansprüche

1. Durch thermische Härtung erhältliche, vernetzte cholesterisch  
5 flüssigkristalline Ordnungsstruktur aufweisende Flächen-  
gebilde.
2. Flächengebilde gemäß Anspruch 1, hergestellt aus Mischungen  
von nematisch flüssigkristallinen Verbindungen oder in  
10 nematisch flüssigkristalline Verbindungen übergehende  
Verbindungen (potentiell nematische Verbindungen) und einer  
chiralen Komponente, wobei zumindest die nematische und/oder  
die in die nematisch flüssigkristalline übergehende Kompo-  
nente mindestens eine thermisch polymerisierbare Gruppe tra-  
15 gen.
3. Flächengebilde gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
in der Mischung sowohl die nematische oder potentiell nema-  
tische als auch die chirale Komponente eine oder mehrere  
20 thermisch polymerisierbare Gruppen tragen.
4. Flächengebilde gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
die nematisch(en) Komponente(n) zwei thermisch polymerisier-  
bare Gruppen trägt (tragen).

25

30

-

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C09K19/02 C09K19/38

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 43 42 280 A (BASF) 14 June 1995 see page 1, line 1 - line 17 see page 1, line 32 - line 42 ---	1-4
Y,P	EP 0 747 382 A (BASF) 11 December 1996 cited in the application see page 2, line 26 - line 39 see page 10, line 10 - line 38 ---	1-4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 515 (C-655), 17 November 1989 & JP 01 207328 A (ASAHI GLASS CO LTD), 21 August 1989, see abstract -----	1-4

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  14 January 1998	Date of mailing of the international search report  22/01/1998
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Boulon, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4342280 A	14-06-95	CN 1141645 A WO 9516007 A EP 0739403 A JP 9506088 T	29-01-97 15-06-95 30-10-96 17-06-97
EP 747382 A	11-12-96	DE 19520660 A JP 9031077 A	12-12-96 04-02-97

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 97/05031

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09K19/02 C09K19/38

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 43 42 280 A (BASF) 14.Juni 1995 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 17 siehe Seite 1, Zeile 32 - Zeile 42 ----	1-4
Y,P	EP 0 747 382 A (BASF) 11.Dezember 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 26 - Zeile 39 siehe Seite 10, Zeile 10 - Zeile 38 ----	1-4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 515 (C-655), 17.November 1989 & JP 01 207328 A (ASAHI GLASS CO LTD), 21.August 1989, siehe Zusammenfassung -----	1-4

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  14.Januar 1998	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  22/01/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Boulon, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiven Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4342280 A	14-06-95	CN 1141645 A WO 9516007 A EP 0739403 A JP 9506088 T	29-01-97 15-06-95 30-10-96 17-06-97
EP 747382 A	11-12-96	DE 19520660 A JP 9031077 A	12-12-96 04-02-97